

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329439

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-129212

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 12.05.1998

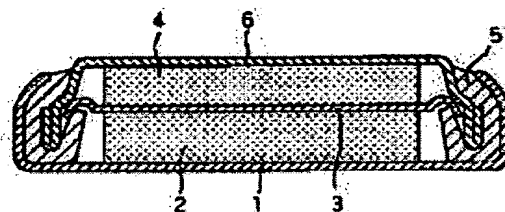
(72)Inventor : MORI TAKAYOSHI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-aqueous electrolyte secondary battery which is excellent in characteristics of both an initial capacity and a capacity after the passage of cycles, by enabling adhesion to be secured to a collector or the like without damaging conductivity of a lithium ion.

SOLUTION: A core/shell combined fine grain, having both a core part made of fluorocarbon polymer which is insoluble in organic solvent, and a shell part made of a polymer which is soluble or swells in organic solvent, and a fluoric polymer which dissolves in common organic solvent with the shell part of the core/shell combined fine grain, are used as binders of a positive electrode 2 and a negative electrode 4. A mean grain size of the core/shell combined fine grain is 0.05 to 1 μ m, and the weight ratio of the core part to the shell part is 98:2 to 50:50.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329439

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

Z

4/02

4/02

B

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-129212

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月 12 日

(72) 発明者 森 隆貴

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地
の 1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

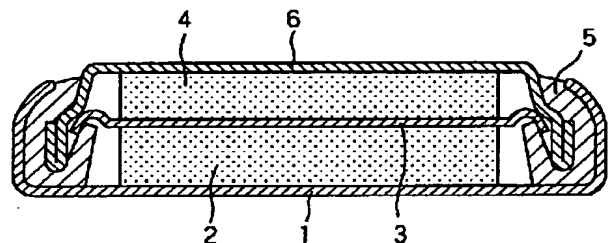
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオンの伝導性を損なうことなく集電体等との接着性を確保することを可能とし、初期容量及びサイクルを経た後の容量特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 有機溶剤に非可溶性であるフルオロカーボン系ポリマーを芯部とし有機溶剤に可溶もしくは膨潤するポリマーを殻部とする芯-殻複合微粒子と、当該芯-殻複合微粒子の殻部と共通の有機溶剤に溶解するフッ素系ポリマーとを正極、負極の結着剤とする。芯-殻複合微粒子の平均粒径は 0.05 ~ 1 μ m であり、且つ芯部と殻部の重量比は 98 : 2 ~ 50 : 50 である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶剤に非可溶性であるフルオロカーボン系ポリマーを芯部とし有機溶剤に可溶もしくは膨潤するポリマーを殻部とする芯-殻複合微粒子と、当該芯-殻複合微粒子の殻部と共通の有機溶剤に溶解するフッ素系ポリマーを正極及び／又は負極の結着剤として含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 上記芯-殻複合微粒子の平均粒径が 0.05～1 μm であり、且つ芯部と殻部の重量比が 98：2～50：50 であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 上記有機溶剤に非可溶性であるフルオロカーボン系ポリマーがポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 上記有機溶剤に可溶もしくは膨潤するポリマーが炭化水素系 α、β-エチレン性不飽和化合物のポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 上記炭化水素系 α、β-エチレン性不飽和化合物のポリマーがポリフッ化ビニリデンであることを特徴とする請求項 4 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 上記芯-殻複合微粒子の殻部と共通の有機溶剤に溶解するフッ素系ポリマーが α、β-エチレン性不飽和化合物のポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 上記 α、β-エチレン性不飽和化合物のポリマーがポリフッ化ビニリデンであることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 上記芯-殻複合微粒子が活物質、導電材とともに正極に含有されることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 正極活物質としてリチウム化合物、負極活物質として金属リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵放出可能な材料のいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関するものであり、特に、正極あるいは負極の結着剤の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、ポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて、これら携帯用電子機器の供給電源として使用される電池についても、小型化、軽量化、高エネルギー密度化がますます要求されるようになってい

る。

【0003】このような状況下において、非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高い電圧を有

し、高エネルギー密度であることに加え、自己放電も少なく、メモリー効果もないといった特徴を有し、更に、高い安全性を有する電池であることから、各方面で盛んに研究されている。

【0004】これらのリチウムイオン二次電池を製造する際の正極活物質としては、多くのリチウム遷移金属複合酸化物が検討されており、良好な性能が得られるようになってきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述のリチウムイオン二次電池の作製に際しては、正極活物質や負極活物質を所定の形状、例えばシート状に加工する必要があり、結着剤の使用が不可欠である。

【0006】例えば、リチウム遷移金属複合酸化物同士を結着させ、なおかつ集電体として使用されるアルミニウム等に接着させることを目的として、従来、特開平 4-249860 号公報に記載されるように、 $LiCoO_2$ のようなリチウム遷移金属複合酸化物とグラファイトからなる正極、および炭素質材料からなる負極のそれぞれにポリフッ化ビニリデン (PVdF) の N-メチルピロリドン溶液を混合してシート状に加工している。この場合、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) が結着剤である。

【0007】また、国際公開番号 WO96/12764 公報には、フィブリル形成性のポリテトラフルオロエチレンを芯部とし、非フィブリル形成性のポリマーを殻部とする平均粒径 0.05～1 μm の芯-殻複合微粒子を結着剤として含む電池の例があり、さらに、特開平 8-106897 号公報には、第一バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を、第二バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を使用した例が記載されている。

【0008】しかしながら、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を単独で結着剤として使用する場合には、溶液で使用するが故に接着に十分な量を使用すると、活物質の表面を覆ってしまい、リチウムイオン等の伝導性を阻害することが問題となる。

【0009】また、芯-殻複合微粒子は、それ自体の結合力が弱いため、大量に配合したり繊維化して使用したりしないと集電体との接着性を十分に確保することができない。

【0010】さらに、第一バインダーとして PTFE を、第二バインダーとして PVdF を使用する例では、PTFE の溶剤中での安定性が充分ではなく、混合物を不安定にし、最終的に加工された電極の特性をも損なってしまう。

【0011】上記の問題は正極合剤の脱離等を引き起こし、リチウムイオン二次電池の放電容量を減少させてしまい、未だ改良の余地を残している。

【0012】本発明は、このような従来の実情に鑑みて

提案されたものであり、リチウムイオンの伝導性を損なうことなく集電体等との接着性を確保することを可能とし、初期容量及びサイクルを経た後の容量特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明は、有機溶剤に非可溶性であるフルオロカーボン系ポリマーを芯部とし有機溶剤に可溶もしくは膨潤するポリマーを殻部とする芯-殻複合微粒子と、当該芯-殻複合微粒子の殻部と共通の有機溶剤に溶解するフッ素系ポリマーを正極及び／又は負極の結着剤として含むことを特徴とするものである。

【0014】すなわち、本発明は、芯-殻複合微粒子を第1の結着剤として使用するとともに、殻部ポリマーと共通の有機溶剤に溶解するフッ素系ポリマーを第2の結着剤として併用するというのが主旨である。

【0015】電極合剤ミックス中において、芯-殻複合微粒子とフッ素系ポリマー、例えばポリビニリデンフルオライドを併用することにより、ポリビニリデンフルオライドの界面活性剤的作用により、集電体である金属箔上に塗着し有機溶剤を乾燥した際に、それぞれの材料同士が凝集することなく電極合剤層を形成し、また、芯-殻複合微粒子の殻部のポリマーの接着力が効率よく発現することにより活物質本来の容量をロスすることなく取り出すことが可能となる。

【0016】さらに、芯-殻複合微粒子が電極合剤中に分散して存在する事により、接着力の大きいポリビニリデンフルオライドの凝集力の高さにもとづく電極合剤中の応力を効率よく吸収して、充放電サイクル中に電極合剤が集電体（金属箔）上から脱離することによる容量減少が回避できる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の非水電解液二次電池における各電池材料、構成要素について詳細に説明する。

【0018】先ず、芯-殻複合微粒子の芯部を構成する有機溶剤に非可溶性であるフルオロカーボン系ポリマーは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、フルオロアルキルフルオロビニルエーテル等の単量体の重合体、もしくはこれらの単量体を中心とした単量体群の乳化重合によってつくられる平均粒径が0.05～1μmの微粒子と同様のものであり、市販の、乳化重合体を凝析、乾燥して得られるフルオロカーボン系ファインパウダーや、乳化重合体を濃縮、安定化したフルオロカーボン系水性分散体（ディスパージョン）を構成する微粒子と同じものを用いることができる。

【0019】具体的な製法は、特公昭37-4643号公報、特公昭46-14466号公報、特公昭56-26242号公報等に記載されている。

【0020】また、テトラフルオロエチレンを主成分とする単量体の重合体（PTFE及び変成PTFE）を使用する場合には、そのフィブリル形成能が問題とされ、フィブリル形成をさせるかさせないかによって最終性能が左右され得るが、そのことと本発明の構成要素とは直接の関係は無い。

【0021】芯-殻複合微粒子の殻部を構成する有機溶剤に可溶もしくは膨潤するポリマーとしては、芯部のフルオロカーボン系ポリマーを合成した後、連続的に殻部の反応を行いやすいという点でビニリデンフルオライドを単量体成分として含む重合体が好適に用いられるが、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、スチレン、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、アルキルビニルエーテル等のα, β-エチレン性不飽和化合物単量体の重合体、もしくはこれらの単量体を中心とした単量体群の共重合体も用いられる。

【0022】上記芯-殻複合微粒子は、殻部がビニリデンフルオライド系樹脂の場合は国際公開番号WO94/1475号公報に、殻部がα, β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体の重合体の場合は特開昭63-312836号公報にそれぞれ記載された方法に準じて製造することができる。

【0023】第二のバインダーポリマーとして使用されるフッ素系ポリマーは、ポリビニリデンフルオライド及びそのコポリマー等、有機溶剤に可溶性のものであれば特に限定されるものではないが、例えば正極活物質や集電体アルミニウム箔との接着性確保、正極電位での酸化回避等の意味から、ビニリデンフルオライドのホモポリマー、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合ポリマー等が好適である。

【0024】上記芯-殻複合微粒子及び第2のバインダーポリマーは、正極あるいは負極の結着剤として使用される。

【0025】ここで、正極に使用するリチウムを脱挿入可能なリチウム複合酸化物としては、特に限定するものではないが、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物または塩類を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られるものであり、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiMyO_2$ （ただし、Mは遷移金属元素もしくはAlから選ばれる少なくとも一種類以上の金属元素、好ましくは、Co、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも一種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。）で表されるリチウム複合酸化物、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等が挙げられる。また、出発原料は酸化物または塩類に限定されず、水酸化物等からも合成可能である。

【0026】正極合剤に使用する導電剤は、特に限定されるものではないが、例えば金属粉末、炭素粉末等が用

いられる。特に炭素粉末においては、カーボンブラック等の熱分解炭素、およびその黒鉛化品、人造、および天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品等が好適である。また、これら炭素粉末の混合品も使用可能である。

【0027】負極も、通常この種の電池に用いられる材料であれば特に限定されるものではないが、リチウム金属、リチウム合金あるいはリチウムを吸蔵、放出するものであれば良く、リチウムとアルミニウム、鉛、インジウム等との合金や、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料若しくはポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマーなどが用いられる。中でも、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料等がサイクル寿命に優れた非水電解液電池を得ることができるので好適に用いられる。

【0028】この非水電解液二次電池の負極用炭素材料としては、特に限定されるものではないが、リチウムをドープ、脱ドープ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などが使用可能である。

【0029】非水電解液としては、例えばリチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで、有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、スルホラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上混合して使用することが可能である。

【0030】電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiSO_3CH_3 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等が使用可能である。

【0031】セパレーターとしては、特に限定されるものではないが、例えば織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられる。特に合成樹脂微多孔膜が好適に用いられるが、その中でもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

【0032】正極、負極に用いる集電体の形状としては、特に限定されないが、箔状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状のもの等が用いられる。

【0033】例えば正極集電体の場合、用いられる集電

体としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を挙げることができる。その厚さとしては、10～40 μm のものが好適である。

【0034】負極集電体の場合、用いられる集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を挙げることができる。この場合、厚さとしては5～20 μm のものが好適である。

【0035】非水電解液二次電池の構造は任意であるが、より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るためには、過充電等の異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであることが望ましい。

【0036】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果等を参照しながら説明する。

【0037】実施例 1

芯部がポリテトラフルオロエチレン、殻部がポリビニリデンフルオライドからなる芯-殻複合微粒子を使用したコインセルの例を説明する。

【0038】まず、芯部のテトラフルオロエチレン（TEF）と、殻部のビニリデンフルオライド（VdF）とが重量比で95：5となるように使用し、国際公開番号 WO 94/01475 号公報に記載された製法、すなわち、オートクレーブ内にて開始剤としてパーフルオロオクタン酸アンモニウムを使用して二段階の重合を行って微粒子水性分散体を得た後、これをスプレードライ装置にて水分を蒸発させることにより芯-殻複合微粒子作成した。

【0039】次に、十分に乾燥した芯-殻複合微粒子3重量部に、溶剤としてN-メチルピロリドン70重量部を加え、攪拌して均一なディスパージョンを得た。

【0040】さらに、第二のバインダーポリマーとしてポリビニリデンフルオライドを2重量部、導電剤としてアセチレンブラックを5重量部、正極活物質として LiCoO_2 を100重量部加え、攪拌して均一なスラリーを得た。

【0041】ドクターブレード法を用いてアルミニウム箔の片面にスラリーを塗着し、80℃の熱風で乾燥した後、ローラープレスで圧延して正極を得た。このとき正極合剤はアルミニウム箔にしっかりと固着していた。

【0042】次に、難黒鉛化炭素を負極活物質とし、電解質に LiPF_6 を用いた1Mプロピレンカーボネート/1, 2-ジメチルカーボネート混合非水溶液を電解液とし、上記の正極を用いてコインセルをそれぞれ10個作製した。

【0043】作製したコインセルは、図1に示すような構造を有するもので、カソード缶1内に正極2を収容し、この上にセパレータ3を介して負極4を載せるとともに、ガスケット5を介してアノードキャップ6を被せ、カソード缶1とカシメることにより密閉したものである。

【0044】実施例2

芯部がポリテトラフルオロエチレン、殻部がポリメチルメタクリレートからなる芯-殻複合微粒子を使用したコインセルの例を説明する。

【0045】まず、芯部のテトラフルオロエチレン (TFE) と、殻部のメチルメタクリレートとが重量比で95:5となるように使用し、特開昭63-312836号に記載された製法、すなわち、ポリテトラフルオロエチレン粉体とアニオン性界面活性剤を使用して水性のディスパージョンを得た後、開始剤として過硫酸カリウムを使用してメチルメタクリレートを後重合させることにより微粒子水性分散体を得た後、これをスプレードライ装置にて水分を蒸発させることにより芯-殻複合微粒子を作製した。

【0046】十分に乾燥した芯-殻複合微粒子3重量部に、溶剤としてN-メチルピロリドン70重量部を加え、攪拌して均一なディスパージョンを得た。

【0047】以下、実施例1と同様の方法にてコインセルを10個作製した。

【0048】比較例1

実施例1と同様の方法で芯-殻複合微粒子を得た。十分に乾燥した芯-殻複合微粒子8重量部に、溶剤としてN-メチルピロリドン70重量部を加え、第二のバインダーポリマーであるポリビニリデンフルオライドを使用しないこと以外は実施例1と同様の方法にてコインセルを10個作製した。

* 【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1サイクル目の平均放電容量(mAh/g)	140	139	136	137
200サイクル目の平均放電容量(mAh/g)	129	125	120	122
平均放電容量維持率(%)	92	90	88	89

【0056】この表1からも明らかなように、本発明を適用した実施例では、1サイクル目の平均放電容量が比較例に比べて高く、平均放電容量維持率も90%以上であった。これに対して、比較例電池では、いずれも平均放電容量維持率が90%を下回っている。

【0057】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、芯-殻複合微粒子と第2のポリマーバインダーとを併用して電極の結着剤としているので、リチウムイオンの伝導性を損なうことなく集電体等との接着性

* 【0049】比較例2

十分に乾燥したポリビニリデンフルオライド4重量部に、溶剤としてN-メチルピロリドン70重量部を加え、攪拌して均一な溶液を得た。

【0050】さらに、導電材としてアセチレンブラックを5重量部、正極活物質として LiCoO_2 を100重量部加え、攪拌して均一なスラリーを得た。

【0051】ドクターブレード法を用いてアルミニウム箔の片面にスラリーを塗着し、80℃の熱風で乾燥した後、ローラープレスで圧延して正極を得た。このとき正極合剤はアルミニウム箔にしっかりと固着していた。

【0052】次に、難黒鉛化炭素を負極活物質とし、電解質に LiPF_6 を用いた1Mプロピレンカーボネート/1,2-ジメチルカーボネート混合非水溶液を電解液とし、上記の正極を用いて実施例1と同様のコインセルを10個作製した。

【0053】充放電特性の評価

実施例及び比較例の各コインセルについて、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3.0Vとし、電流密度0.5mA/cm²の定電流で充放電を行った。

【0054】このときの、1サイクル目の平均放電容量と200サイクル目の平均放電容量を測定し、平均放電容量維持率を算出した。結果を表1に示す。

【0055】

を確保することが可能であり、初期容量及びサイクルを経た後の容量特性に優れた非水電解液二次電池を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で作製したコインセルの構造を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1 カソード缶、2 正極、3 セパレータ、4 負極、5 ガスケット、6 アノードキャップ

(6)

特開平 1 1 - 3 2 9 4 3 9

【図 1】

